

(11)Publication number : 11-021197

(43)Date of publication of application : 26.01.1999

(51)Int.Cl.

C30B 29/06
G02B 1/02

(21)Application number : 09-176874

(71)Applicant : CANON INC
OPUTORON:KK

(22)Date of filing : 02.07.1997

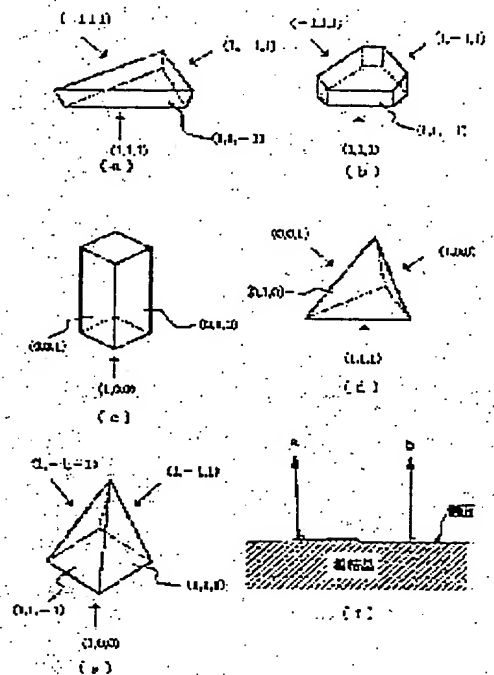
(72)Inventor : OYAMA YASUNAO

(54) SEED CRYSTAL FOR CRYSTAL GROWTH AND FLUORIDE CRYSTAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a single crystal having high single crystallinity and small double refractiveness and a seed crystal adequate for growth of such single crystal.

SOLUTION: At least one of the faces in contact with the main growth faces of the crystal of this seed crystal is the crystal face equiv. in atom configuration to the main growth face. More particularly at least one face of the main growth face and the flanks is preferably formed as the crystal face belonging to the same bearing Z ({111} or {100}). The fluoride crystal is subjected to crystal growth by a crucible descending method or crystal pulling up method by using the seed crystal described above.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-21197

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51) Int.Cl.⁶

C 3 0 B 29/06

G 0 2 B 1/02

識別記号

5 0 2

F I

C 3 0 B 29/06

G 0 2 B 1/02

5 0 2 F

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平9-176874

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月2日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(71) 出願人 591111112

株式会社オプトロン

茨城県取手市白山7丁目5番16号

(72) 発明者 雄山 泰直

茨城県取手市白山7丁目5番16号株式会社

オプトロン内

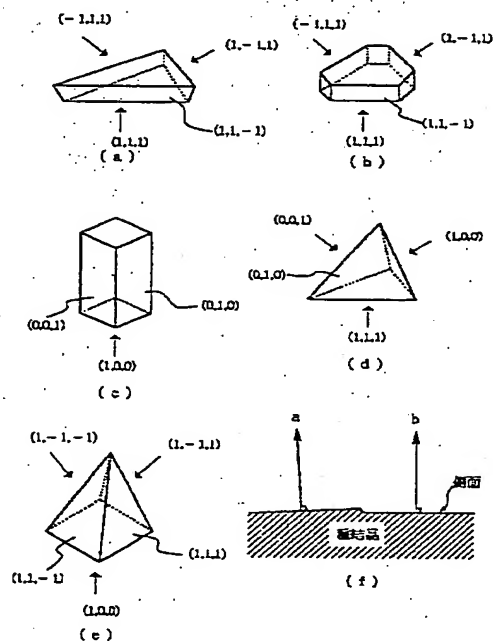
(74) 代理人 弁理士 福森 久夫

(54) 【発明の名称】 結晶成長用の種結晶及びフッ化物結晶

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、単結晶性が高く、複屈折性の小さな単結晶並びにかかる単結晶を成長させるのに好適な種結晶を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の種結晶は、結晶の主成長面に接する面のうち少なくとも1つが該主成長面と原子配列と等価な結晶面であることを特徴とする。特に、主成長面と側面の少なくとも一面を同じ面方位（{111}あるいは{100}）に属する結晶面とするのが好ましい。また、本発明のフッ化物結晶は以上の種結晶を用いてルツボ降下法又は結晶引き上げ法により結晶成長させたことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 単結晶成長用の種結晶であって、結晶の主成長面に接する面のうち少なくとも1つが該主成長面と原子配列が等価な結晶面であることを特徴とする結晶成長用の種結晶。

【請求項2】 前記主成長面が面方位{111}に属するいずれかの結晶面であり、前記主成長面に接する面のうち少なくとも1つが{111}に属し且つ該結晶面とは異なる結晶面であることを特徴とする請求項1に記載の結晶成長用の種結晶。

【請求項3】 前記主成長面が面方位{100}に属するいずれかの結晶面であり、前記主成長面に接する面のうち少なくとも1つが{100}に属し且つ該結晶面とは異なる結晶面であることを特徴とする請求項1に記載の結晶成長用の種結晶。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載の種結晶を用いてルツボ降下法により結晶成長させたことを特徴とするフッ化物結晶。

【請求項5】 請求項1～3のいずれか1項に記載の種結晶を用いて結晶引き上げ法により結晶成長させたことを特徴とするフッ化物結晶。

【請求項6】 前記フッ化物結晶がフッ化カルシウム、フッ化バリウムまたはフッ化マグネシウムの結晶であることを特徴とする請求項4又は5に記載のフッ化物結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、単結晶成長用の種結晶及びフッ化物結晶に係り、特に単結晶性が高く、かつ歪みの少ない大口径（25～30cm、あるいはそれ以上）のフッ化物結晶とその成長に好適な種結晶に関する。

【0002】

【従来の技術】蛍石等のフッ化物結晶は、真空紫外域から遠赤外域までの広い波長範囲において透過率が高く、各種光学素子、レンズ、窓材、プリズム等に広く利用されている。特に、エキシマレーザーやこれを用いたステッパ等の光学系に好適に用いられ、レーザーに対する透過率や複屈折性に優れ、耐レーザー耐久性の高い結晶の検討がなされている。

【0003】このようなフッ化物結晶は、ルツボ降下法（ブリッジマン法またはストックバーガー法と呼ばれる）及び結晶引き上げ法（チョクラルスキー法と呼ばれる）で製造されている。

【0004】従来の結晶成長法においては、主成長面を劈開又は切り出して種結晶を作製し、この種結晶をルツボ中の原料の融液に接触させて、種結晶を徐々に引き上げ、或いはルツボを引き下げることによって、温度勾配をつけ、種結晶の主成長面の垂直方向に結晶を成長させるものである。

【0005】本発明者は、エキシマレーザーのステッパ用光学系に用いるフッ化物結晶の生産歩留まりの改善及び結晶の光学特性の向上を図るべく、結晶成長の方法及び条件を種々検討する中で、得られる結晶の単結晶性や複屈折性のバラツキの程度は用いる種結晶によって影響されることを見出した。即ち、より単結晶性に優れ、複屈折性の小さなフッ化物結晶を製造するためには、種結晶の形状を最適化する必要があることが分かった。本願発明は、かかる知見を基に完成したものである。

10 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、単結晶性が高く、複屈折性の小さな単結晶を成長させるのに好適な種結晶を提供することを目的とする。

【0007】本発明の別の目的は、バッチごとの単結晶性及び複屈折性のバラツキの小さな結晶を成長させるのに好適な種結晶を提供することにある。

【0008】また、本発明の別の目的は、単結晶性が高く、かつ複屈折性の小さい大口径のフッ化物結晶を提供することにある。

20 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の結晶成長用の種結晶は、単結晶成長用の種結晶であって、結晶の主成長面に接する面のうち少なくとも1つが該主成長面と原子配列が等価な結晶面であることを特徴とする。

【0010】本発明の種結晶は、前記主成長面が面方位{111}に属するいずれかの結晶面であり、前記主成長面に接する面のうち少なくとも1つが{111}に属し且つ該結晶面とは異なる結晶面であるのが望ましい。

30 【0011】また、本発明種結晶は、前記主成長面が面方位{100}に属するいずれかの結晶面であり、前記主成長面に接する面のうち少なくとも1つが{100}に属し且つ該結晶面とは異なる結晶面であるのが望ましい。

【0012】本発明のフッ化物結晶は、上記種結晶を用いてルツボ降下法又は結晶引き上げ法により結晶成長させたことを特徴とする。

【0013】本発明の種結晶は、フッ化カルシウム、フッ化バリウムまたはフッ化マグネシウムの結晶の成長に好適に適用される。

【0014】

40 【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。

【0015】本発明の結晶成長用の種結晶は、融液に接触させ結晶成長させる面（主成長面と呼ぶ）の他に、側面に少なくとも一つ結晶面を切り出したものである。

【0016】例えば、主成長面が面方位{111}に属するいずれかの結晶面の場合は、該主成長面に接して{111}の他の結晶面が少なくとも1面切り出される。ここで、{111}とは、(1, 1, 1)面と等価な面の集合をいう。

50 【0017】

【数1】

また、例えば $(-1, 1, 1)$ とは、ミラー指数 $(\bar{1}11)$ の意味である。

【0017】図1に、本発明の種結晶の形状の一例を示す。(a)の例は、主成長面も側面も $\{111\}$ に属する面で形成された例であり、詳細には、 $(1, 1, 1)$ が主成長面で三角形をなし、 $(-1, 1, 1)$ 、 $(1, -1, 1)$ 、 $(1, 1, -1)$ の各側面が、三角形の各辺に接している。側面の高さは、作製する結晶の大きさにもよるが、通常、融液に接触する高さよりも大きくする。

【0018】(a)の場合、主成長面を三角形としてあるが、例えば、(b)に示すように主成長面の三角形の頂角部を切り出すようにしてもよい。但し、この場合、新たに切り出された面は、 $\{111\}$ に属する面よりも小さくするのがよい。

【0019】(c)は、主成長面及び側面を $\{100\}$ に属するいずれか結晶面で構成した種結晶であり、主成長面 $(1, 0, 0)$ は四角形をなし、側面は $(0, 0, 1)$ 、 $(0, 1, 0)$ の各面が、四角形の各辺に接している。

【0020】更に、(d)は主成長面が $\{111\}$ であり、側面が $\{100\}$ である場合、(e)は主成長面が $\{100\}$ であり、側面が $\{111\}$ である場合を示したものである。

【0021】また(f)は、種結晶の側面を拡大して表した模式図で矢印a乃至bは結晶面の面方位を示す。種成長面に接した側面を微視的に見ると側面は面方位がわずかに異なる複数の結晶面から構成されていることもあるが、複数の結晶面方位は $\pm 5^\circ$ の範囲内にあるものを本発明において側面という。

【0022】なお、上記側面の面積は、特定されるものではないが、 0.25 cm^2 以上であることが好ましい。

【0023】以上のように、本発明の種結晶は、種々の形状とすることができるが、主成長面及び側面のいずれも同じ面方位に属する結晶面で構成するのが好ましく、これにより成長した結晶の単結晶性は向上し、複屈折のより小さな単結晶となる。また、バッチ間のバラツキも抑えることが可能となる。より好ましくは、単結晶の融液に接触する部分を種結晶の主成長面だけでなく、側面も融液に接触させる。側面が融液に接触する部分は適宜調整すればよい。

【0024】これは、種結晶の側面も結晶面とすることにより、主成長面に垂直な方向と水平方向とで結晶が成長する際に、境界が生じ難くなり、その結果、結晶の単結晶性が向上するためと考えられる。さらには、主成長面以外の面を主成長面と同じ原子配列となる結晶面とすることにより、結晶の歪みがより抑制される結果、一定の結晶スピードが得られ、複屈折性が小さく、且つバラツキのない結晶成長が生じるものと考えられる。

【0025】なお、ルツボ降下法による場合は、ルツボの底部の種結晶固定部の形状を種結晶の形状に合わせて作製する。また、結晶引き上げ法の場合は、固定部材に合わせた形状に種結晶上部を加工すればよい。

【0026】種結晶の切り出しに必要である面方位の決定には、ラウエの回折パターンを利用する。以下にフッ化カルシウムを例に挙げ、主成長面を $(1, 1, 1)$ 面として該主成長面に接する少なくとも1つの面が $(1, 1, 0)$ の結晶面である種結晶を得るための切り出し方法を説明する。

【0027】フッ化カルシウムは、通常刃物をあてて応力を加えることで容易に $(1, 1, 1)$ 面の劈開を生じる。この $(1, 1, 1)$ 面にX線を照射し、 $(1, 1, 1)$ を反射したX線のラウエの回折パターンから $(1, 1, 0)$ 面がどの方向にあるのかを特定する。 $(1, 1, 0)$ 面の方向が特定できたら切り出し工具として通常使用されるダイアの研削刃を用いて $(1, 1, 0)$ 面を切り出す。この方法によってこの種結晶は $(1, 1, 1)$ 面を主成長面とし、該主成長面に接する少なくとも1つの面が $(1, 1, 0)$ の結晶面となる。

【0028】更に主成長面に接するもうひとつの面を例えば $(0, 0, 1)$ の結晶面に加工する場合は、前述した $(1, 1, 0)$ の結晶面を得たのち、同様にラウエの回折パターンから $(0, 0, 1)$ 面の方向特定をして $(1, 1, 0)$ 面を研削した場合と同様に切り出し工具として通常使用されるダイアの研削刃を用いて $(0, 0, 1)$ 面を切り出す。

【0029】フッ化カルシウムは劈開によって容易に $(1, 1, 1)$ 面を得ることができるため、上記方法に従い $(1, 1, 1)$ 面を主成長面とした種結晶を用いるが、必要ならば他の結晶面を用いても構わない。また、フッ化バリウム、フッ化マグネシウム、フッ化リチウム、シリコンは劈開によっては容易に結晶面を得ることができない。しかしながら特定の主成長面を決定した後は主成長面に接する少なくとも1つの結晶面を上記方法と同様にラウエの回折パターンを用いて特定し、切り出し工具として通常使用されるダイアの研削刃を用いて切り出す。

【0030】次に、これらの種結晶を用いてフッ化物結晶の単結晶を成長する方法について説明する。

【0031】図2は、ルツボ降下法による単結晶の成長炉の一例である。

【0032】図2において、201は成長炉のチャンバー、202は断熱材、203はヒーター、204はルツボ、205は種結晶、206はフッ化物結晶原料、207はルツボ引き下げ機構である。

【0033】まず、種結晶205を取り付け、精製したフッ化物結晶原料をスカベンジャーとともにルツボ20

4入れて、ヒータ203に通電する。

【0034】そして、排気系により炉内を $5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-4}$ Torr以下まで減圧し、1390~1450℃程度までルツボ204を加熱してフッ化物結晶原料を溶融させた後、0.1~5.0 mm/h位の速度でルツボを降下させる。特に、積極的に冷却するわけではないが、ルツボの降下とともにフッ化物は部分的に温度が低下していくことで結晶化する。

【0035】るつぽが下がりきった時点でヒータ203への印加電圧を、温度降下速度が約100℃/h以内になるように、徐々に下げる。

【0036】その後、ヒータの電源を切り、室温程度まで冷却した後、炉からフッ化物結晶を取り出す。

【0037】図3は、結晶引き上げ法の結晶成長炉を示す一例である。

【0038】図3において、301は成長炉のチャンバー、302は断熱材、303はヒーター、304はルツボ、305は種結晶、306はフッ化物結晶原料、307は結晶引き上げ機構である。

【0039】種結晶305を引き上げ機構307に取り付け、精製したフッ化物結晶原料をスカベンジャーとともにルツボ304に入れて、ヒータ303に通電する。成長炉内部はN₂等の不活性ガス雰囲気とするか、あるいは減圧にする。

【0040】そして、1390~1450℃程度までルツボ304を加熱してフッ化物結晶原料を溶融させた後、種結晶305を融液306接触させてなじませ、ルツボ304あるいは種結晶を5~10 rpm程度で回転させながら、0.5~1 mm/h位の速度で結晶を引き上げる。結晶の引き上げとともにフッ化物は種結晶から成長し結晶化する。

【0041】結晶が上がりきった時点でヒータ303への印加電圧を、温度降下速度が約100℃/h以内になるように、徐々に下げる。

【0042】その後、ヒータの電源を切り、室温程度まで冷却した後、炉からフッ化物結晶を取り出す。

【0043】なお、上記種結晶を用いて結晶を成長させると、結晶引き上げ法及びルツボ降下法のいずれの方法を用いても、単結晶性の高い、複屈折の少ない結晶を得ることができる。特に、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化バリウムの結晶成長に好適に適用される。

【0044】

【実施例】以下に実施例をあげて、本発明をより詳細に説明する。なお、以下の実施例では口径が25 cmの単結晶を製造したがそれ以下、例えば10 cmあるいは30 cmの口径を有する単結晶も同様の結果を得た。

【0045】(実施例1) 螢石を図1(a)に示したように、主成長面が(1, 1, 1)、側面が(-1, 1, 1)、(1, -1, 1)、(1, 1, -1)面となる種結晶を切り出し、これを用いて(1, 1, 1)面に垂直方向に螢石の結晶成長を行った。

【0046】また、比較のため、従来の形状の種結晶、即ち、主成長面を(1, 1, 1)面とし、側面は結晶面を直方体に切り出した種結晶を用いて、同様に螢石の結晶成長を行った(比較例1)。

【0047】結晶成長には図2に示す装置を用いて行った。

【0048】上記の種結晶205を黒鉛製ルツボ204の底部に取り付け、精製した螢石の原料206をZnF₂スカベンジャーとともに充填した。

【0049】これを成長炉に設置して、ヒータ203に通電し、原料を加熱、融解した。ここで、結晶が融解する温度まで真空度を 5×10^{-4} Torr以下に保つように加熱した。結晶は1400℃程度で融解し、その後真空度が 2×10^{-4} Torr以下になるまで保持し、さらに、温度が安定状態に達してから10時間程度保持した。

【0050】その後、引き下げ機構207にてルツボ204を約2 mm/hの速度で下部へ移動させた。ルツボが下がりきった時点でヒータ203への印加電圧を、温度降下速度が約100℃/h以内になるように、徐々に下げた。

【0051】その後、ヒータの電源を切り、室温程度まで冷却した後、炉から螢石単結晶を取り出した。

【0052】次に、取り出した単結晶をアニール用のルツボにセットし、結晶とルツボとの隙間にZnF₂スカベンジャーを均一に撒き、ベルジャー内を真空排気してゆっくりと加熱し、900℃で20時間アニール処理し、その後室温まで冷却して、単結晶を炉から取り出した。

【0053】以上のようにして作製した25 cm径の単結晶を研磨して50 mm厚の螢石単結晶を切り出し、研磨した。以上の工程を10回繰り返して、10 mm厚の螢石単結晶を10個作製した。

【0054】以上のようにして作製した単結晶の単結晶性及び複屈折性の面内均一性は調べた。結果を表1に示す。なお、単結晶性は、エッチピットの密度で評価した。また、複屈折性の均一性については、面内バラツキをセナルモン法による4カ所の測定値のバラツキで示し、バッチ間バラツキはその平均値で示した。

【0055】

【表1】

	実施例1	比較例1
単結晶性	$1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$2.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$
複屈折性 面内バラツキ バッチ間バラツキ	1~5 nm/cm 2~4 nm/cm	10~20 nm/cm 16~18 nm/cm

【0056】表1が示すように、本実施例の種結晶を用いることにより、即ち、種結晶の主成長面及び側面も{111}に属する面とすることにより、主成長面のみを{111}とした比較例1と比べて結晶性及び光学特性において優れたものとなっているのが分かる。

【0057】即ち、本実施例の種結晶を用いて作成した蛍石は、エッチピット密度が低減でき、単結晶性が向上するとともに、複屈折性については、歪みの値そのものが小さくなっているだけでなく、面内バラツキ並びにバッチ間のバラツキも小さくなることが分かる。

【0058】(実施例2)種結晶の主成長面を(1, 0, 0)とし、側面を{100}に属する面とした種結晶を用いて、実施例1と同様にして、結晶成長させた。

【0059】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $4 \pm 3 \text{ nm}$ であり、複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0060】(実施例3)種結晶の主成長面を(1, 1, 1)とし、側面を{100}に属する面とした種結晶を用いて、実施例1と同様にして、蛍石結晶を成長させた。

【0061】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $5 \pm 4 \text{ nm}$ であり、実施例1、2に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0062】(実施例4)種結晶の主成長面を(1, 0, 0)とし、側面を{111}に属する面とした種結晶を用いて、実施例1と同様にして、結晶成長させた。

【0063】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $5 \pm 4.5 \text{ nm}$ であり、実施例1、2に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0064】(実施例5)主成長面が(1, 1, 1)、側面が(-1, 1, 1)、(1, -1, 1)、(1, 1, -1)面となるフッ化バリウム種結晶を切り出し、これを用いて(1, 1, 1)面に垂直方向にフッ化バリウムの結晶成長を行った。

【0065】また、比較のため、従来の形状の種結晶、

即ち、主成長面を(1, 1, 1)面とし、側面は結晶面を直方体に切り出した種結晶を用いて、同様にフッ化バリウムの結晶成長を行った(比較例2)。

【0066】結晶成長には図2に示す装置を用いて行った。

【0067】上記の種結晶を黒鉛製ルツボの底部に取り付け、精製した蛍石の原料を ZnF_2 スカベンジャーとともに充填した。

【0068】これを成長炉に設置して、ヒータに通電し、原料を加熱、融解した。ここで、結晶が融解する温度まで真空度を $5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 以下に保つよう加熱した。結晶は 1400°C 程度で融解し、その後真空度が $2 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 以下になるまで保持し、さらに、温度が安定状態に達してから10時間程度保持した。

【0069】その後、引き下げ機構にてルツボを約 2 mm/h の速度で下部へ移動させた。ルツボが下がりきった時点でヒーターへの印加電圧を、温度降下速度が約 100°C/h 以内になるように、徐々に下げた。

【0070】その後、ヒーターの電源を切り、室温程度まで冷却した後、炉からフッ化バリウム単結晶を取り出した。

【0071】次に、取り出した単結晶をアニール用のルツボにセットし、結晶とルツボとの隙間に ZnF_2 スカベンジャーを均一に撒き、ベルジャー内を真空排気してゆっくりと加熱し、 900°C で20時間アニール処理し、その後室温まで冷却して、単結晶を炉から取り出した。

【0072】以上のようにして作製した 25 cm 径の単結晶を研磨して 50 mm 厚のフッ化バリウム単結晶を切り出し、研磨した。以上の工程を10回繰り返して、 10 mm 厚のフッ化バリウム単結晶を10個作製した。

【0073】以上のようにして作製した単結晶の単結晶性及び複屈折性の面内均一性を調べた。結果を表2に示す。

【0074】

【表2】

	実施例5	比較例2
単結晶性	$3.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$5.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$
複屈折性		
面内バラツキ	6~13 nm/cm	14~23 nm/cm
バッチ間バラツキ	8~10 nm/cm	16~20 nm/cm

【0075】表2が示すように、本実施例の種結晶を用いることにより、即ち、種結晶の主成長面及び側面も{111}に属する面とすることにより、主成長面のみを{111}とした比較例1と比べて結晶性及び光学特性において優れたものとなっているのが分かる。

【0076】(実施例6)種結晶の主成長面を(1, 0, 0)とし、側面を{100}に属する面とした種結晶を用いて、実施例5と同様にして、フッ化バリウム結晶成長させた。

【0077】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $5 \pm 4 \text{ nm}$ であり、複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0078】(実施例7)種結晶の主成長面を(1, 1, 1)とし、側面を{100}に属する面とした種結晶を用いて、実施例5と同様にして、フッ化バリウム結晶を成長させた。

【0079】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $6 \pm 5 \text{ nm}$ であり、実施例5、6に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0080】(実施例8)種結晶の主成長面を(1, 0, 0)とし、側面を{111}に属する面とした種結晶を用いて、実施例5と同様にして、フッ化バリウム結晶を成長させた。

【0081】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $7 \pm 5.5 \text{ nm}$ であり、実施例5、6に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0082】(実施例9)主成長面が(1, 1, 1)、側面が(-1, 1, 1)、(1, -1, 1)、(1, 1, -1)面となるフッ化マグネシウム種結晶を切り出し、これを用いて(1, 1, 1)面に垂直方向にフッ化マグネシウムの結晶成長を行った。

【0083】また、比較のため、従来の形状の種結晶、即ち、主成長面を(1, 1, 1)面とし、側面は結晶面を直方体に切り出した種結晶を用いて、同様にフッ化マ

グネシウムの結晶成長を行った(比較例3)。

【0084】結晶成長には図2に示す装置を用いて行った。

【0085】上記の種結晶を黒鉛製ルツボの底部に取り付け、精製した蛍石の原料を ZnF_2 スカベンジャーとともに充填した。

【0086】これを成長炉に設置して、ヒータに通電し、原料を加熱、融解した。ここで、結晶が融解する温度まで真空度を $5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 以下に保つように加熱した。結晶は 1300°C 程度で融解し、その後真空度が $2 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 以下になるまで保持し、さらに、温度が安定状態に達してから10時間程度保持した。

【0087】その後、引き下げ機構にてルツボを約 2 mm/h の速度で下部へ移動させた。ルツボが下がりきった時点でヒーターへの印加電圧を、温度降下速度が約 100°C/h 以内になるように、徐々に下げた。

【0088】その後、ヒーターの電源を切り、室温程度まで冷却した後、炉からフッ化マグネシウム単結晶を取り出した。

【0089】次に、取り出した単結晶をアニール用のルツボにセットし、結晶とルツボとの隙間に ZnF_2 スカベンジャーを均一に撒き、ベルジャー内を真空排気してゆっくりと加熱し、 900°C で20時間アニール処理し、その後室温まで冷却して、単結晶を炉から取り出した。

【0090】以上のようにして作製した 2.5 cm 径の単結晶を研磨して 50 mm 厚のフッ化マグネシウム単結晶を切り出し、研磨した。以上の工程を10回繰り返して、 10 mm 厚のフッ化マグネシウム単結晶を10個作製した。

【0091】以上のようにして作製した単結晶の単結晶性及び複屈折性の面内均一性を調べた。結果を表3に示す。

【0092】

【表3】

	実施例9	比較例3
単結晶性	$5.9 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$6.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$
複屈折性 平均値 面内バラツキ パッチ間バラツキ	7~14 nm/cm 9~11 nm/cm	16~25 nm/cm 18~21 nm/cm

【0093】表3が示すように、本実施例の種結晶を用いることにより、即ち、種結晶の主成長面及び側面も

{111}に属する面とすることにより、主成長面のみを{111}とした比較例3と比べて結晶性及び光学特性において優れたものとなっているのが分かる。

【0094】(実施例10)種結晶の主成長面を(1, 0, 0)とし、側面を{100}に属する面とした種結晶を用いて、実施例9と同様にして、フッ化マグネシウム結晶成長させた。

【0095】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $5 \pm 4 \text{ nm}$ であり、複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0096】(実施例11)種結晶の主成長面を(1, 1, 1)とし、側面を{100}に属する面とした種結晶を用いて、実施例9と同様にして、フッ化マグネシウム結晶を成長させた。

【0097】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $6 \pm 5 \text{ nm}$ であり、実施例9、10に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0098】(実施例12)種結晶の主成長面を(1, 0, 0)とし、側面を{111}に属する面とした種結晶を用いて、実施例9と同様にして、フッ化マグネシウム結晶を成長させた。

【0099】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $7 \pm 5.5 \text{ nm}$ であり、実施例9、10に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0100】(実施例13)蛍石を、主成長面が(1, 1, 1)、側面が(-1, 1, 1)、(1, -1, 1)、(1, 1, -1)面となる種結晶を切り出し、これを用いて(1, 1, 1)面に垂直方向に蛍石の結晶成長を行った。

【0101】また、比較のため、従来の形状の種結晶、

即ち、主成長面を(1, 1, 1)面とし、側面は結晶面を直方体に切り出した種結晶を用いて、同様に蛍石の結晶成長を行った(比較例4)。

【0102】結晶成長には図3に示す装置を用いた。

【0103】種結晶305を引き上げ機構307に取り付け、精製したフッ化カルシウム原料をスカベンジャーとともにルツボ304に入れて、内部を $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下とした。その後、ヒータ303に通電し、 1400°C 程度までルツボ304を加熱してフッ化物結晶原料を熔融させた後、種結晶305を融液306接触させてなじませ、ルツボ304を $5 \sim 10 \text{ rpm}$ 程度で回転させながら、 $0.5 \sim 1 \text{ mm/h}$ 位の速度で結晶を引き上げた。

【0104】結晶が上がりきった時点でヒーター303への印加電圧を、温度降下速度が約 100°C/h 以内になるように、徐々に下げる。

【0105】その後、ヒーターの電源を切り、室温程度まで冷却した後、炉からフッ化物結晶を取り出す。

【0106】次に、取り出した単結晶をアニール用のルツボにセットし、結晶とルツボとの隙間に ZnF_2 スカベンジャーを均一に撒き、ベルジャー内を真空排気してゆっくりと加熱し、 900°C で20時間アニール処理し、その後室温まで冷却して、単結晶を炉から取り出した。

【0107】以上のようにして作製した 2.5 cm 径の単結晶を研磨して 50 mm 厚の蛍石単結晶を切り出し、研磨した。以上の工程を10回繰り返して、 10 mm 厚の蛍石単結晶を10個作製した。

【0108】以上のようにして作製した単結晶の単結晶性及び複屈折性の面内均一性を調べた。結果を表4に示す。

【0109】

【表4】

	実施例13	比較例4
単結晶性	$2.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$3.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$
複屈折性 面内バラツキ パッチ間バラツキ	1~6 nm/cm 2~5 nm/cm	11~21 nm/cm 17~19 nm/cm

【0110】表4が示すように、本実施例の種結晶を用いることにより、即ち、種結晶の主成長面及び側面も【111】に属する面とすることにより、主成長面のみを【111】とした比較例4と比べて結晶性及び光学特性において優れたものとなっているのが分かる。

【0111】（実施例14）種結晶の主成長面を（1，0，0）とし、側面を【100】に属する面とした種結晶を用いて、実施例13と同様にして、結晶成長させた。

【0112】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $4 \pm 3 \text{ nm}$ であり、複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0113】（実施例15）種結晶の主成長面を（1，1，1）とし、側面を【100】に属する面とした種結晶を用いて、実施例13と同様にして、蛍石結晶を成長させた。

【0114】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $5 \pm 4 \text{ nm}$ であり、実施例13、14に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0115】（実施例16）種結晶の主成長面を（1，0，0）とし、側面を【111】に属する面とした種結晶を用いて、実施例13と同様にして、結晶成長させた。

【0116】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $6 \pm 4.5 \text{ nm}$ であり、実施例13、14に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0117】（実施例17）フッ化バリウムを図1（a）に示したように、主成長面が（1，1，1）、側面が（-1，1，1）、（1，-1，1）、（1，1，-1）面となる種結晶を切り出し、これを用いて（1，1，1）面に垂直方向にフッ化バリウムの結晶成長を行った。

【0118】また、比較のため、従来の形状の種結晶、即ち、主成長面を（1，1，1）面とし、側面は結晶面を直方体に切り出した種結晶を用いて、同様にフッ化バリウムの結晶成長を行った（比較例5）。

【0119】結晶成長には図3に示す装置を用いた。

【0120】種結晶305を引き上げ機構307に取り付け、精製したフッ化バリウム原料をスカベンジャーとともにルツボ304入れて、内部を $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 以下とした。その後、ヒータ303に通電し、 1400°C 程度までルツボ304を加熱してフッ化物結晶原料を溶融させた後、種結晶305を融液306に接触させてなじませ、ルツボ304あるいは種結晶を $5 \sim 10 \text{ rpm}$ 程度で回転させながら、 $0.5 \sim 1 \text{ mm/h}$ 位の速度で結晶を引き上げた。

【0121】結晶が上がりきった時点でヒーター303への印加電圧を、温度降下速度が約 100°C/h 以内になるように、徐々に下げる。

【0122】その後、ヒーターの電源を切り、室温程度まで冷却した後、炉からフッ化物結晶を取り出す。

【0123】次に、取り出した単結晶をアニール用のルツボにセットし、結晶とルツボとの隙間に ZnF_2 スカベンジャーを均一に撒き、ベルジャー内を真空排気してゆっくりと加熱し、 900°C で20時間アニール処理し、その後室温まで冷却して、単結晶を炉から取り出した。

【0124】以上のようにして作製した 2.5 cm 径の単結晶を研磨して 50 mm 厚のフッ化バリウム単結晶を切り出し、研磨した。以上の工程を10回繰り返して、 10 mm 厚のフッ化バリウム単結晶を10個作製した。

【0125】以上のようにして作製した単結晶の単結晶性及び複屈折性の面内均一性を調べた。結果を表5に示す。

【0126】

【表5】

	実施例17	比較例5
単結晶性	$4.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$5.9 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$
複屈折性		
面内バラツキ	6~14 nm/cm	15~22 nm/cm
バッチ間バラツキ	8~10 nm/cm	17~19 nm/cm

【0127】表5が示すように、本実施例の種結晶を用いることにより、即ち、種結晶の主成長面及び側面も{111}に属する面とすることにより、主成長面のみを{111}とした比較例5と比べて結晶性及び光学特性において優れたものとなっているのが分かる。

【0128】(実施例18)種結晶の主成長面を(1, 0, 0)とし、側面を{100}に属する面とした種結晶を用いて、実施例17と同様にして、フッ化バリウム結晶成長させた。

【0129】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $5 \pm 4 \text{ nm}$ であり、複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0130】(実施例19)種結晶の主成長面を(1, 1, 1)とし、側面を{100}に属する面とした種結晶を用いて、実施例17と同様にして、フッ化バリウム結晶を成長させた。

【0131】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $6 \pm 5 \text{ nm}$ であり、実施例17、18に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0132】(実施例20)種結晶の主成長面を(1, 0, 0)とし、側面を{111}に属する面とした種結晶を用いて、実施例17と同様にして、フッ化バリウム結晶を成長させた。

【0133】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $7 \pm 5.5 \text{ nm}$ であり、実施例17、18に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0134】(実施例21)フッ化マグネシウムを図1(a)に示したように、主成長面が(1, 1, 1)、側面が(-1, 1, 1)、(1, -1, 1)、(1, 1, -1)面となる種結晶を切り出し、これを用いて(1, 1, 1)面に垂直方向にフッ化マグネシウムの結晶成長を行った。

【0135】また、比較のため、従来の形状の種結晶、即ち、主成長面を(1, 1, 1)面とし、側面は結晶面を直方体に切り出した種結晶を用いて、同様にフッ化マグネシウムの結晶成長を行った。

【0136】結晶成長には図3に示す装置を用いた。

【0137】種結晶305を引き上げ機構307に取り付け、精製したフッ化マグネシウム原料をスカベンジャーとともにルツボ304に入れて、内部を $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 以下とした。その後、ヒーター303に通電し、 1300°C 程度までルツボ304を加熱してフッ化物結晶原料を熔融させた後、種結晶305を融液306接触させてなじませ、ルツボ304を $5 \sim 10 \text{ rpm}$ 程度で回転させながら、 $0.5 \sim 1 \text{ mm/h}$ 位の速度で結晶を引き上げた。

【0138】結晶が上がりきった時点でヒーター303への印加電圧を、温度降下速度が約 100°C/h 以内になるように、徐々に下げる。

【0139】その後、ヒーターの電源を切り、室温程度まで冷却した後、炉からフッ化物結晶を取り出す。

【0140】次に、取り出した単結晶をアニール用のルツボにセットし、結晶とルツボとの隙間に ZnF_2 スカベンジャーを均一に撒き、ベルジャー内を真空排気してゆっくりと加熱し、 900°C で20時間アニール処理し、その後室温まで冷却して、単結晶を炉から取り出した。

【0141】以上のようにして作製した 25 cm 径の単結晶を研磨して 50 mm 厚のフッ化マグネシウム単結晶を切り出し、研磨した。以上の工程を10回繰り返して、 10 mm 厚の蛍石単結晶を10個作製した。

【0142】以上のようにして作製した単結晶の単結晶性及び複屈折性の面内均一性を調べた。結果を表6に示す。

【0143】

【表6】

	実施例21	比較例6
単結晶性	$6.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$6.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$
複屈折性		
面内バラツキ	7~15 nm/cm	17~26 nm/cm
バッチ間バラツキ	9~12 nm/cm	18~21 nm/cm

【0144】表6が示すように、本実施例の種結晶を用いることにより、即ち、種結晶の主成長面及び側面も{111}に属する面とすることにより、主成長面のみを{111}とした比較例6と比べて結晶性及び光学特性において優れたものとなっているのが分かる。

【0145】(実施例22)種結晶の主成長面を(1, 0, 0)とし、側面を{100}に属する面とした種結晶を用いて、実施例21と同様にして、フッ化マグネシウム結晶を成長させた。

【0146】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $5 \pm 4 \text{ nm}$ であり、複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0147】(実施例23)種結晶の主成長面を(1, 1, 1)とし、側面を{100}に属する面とした種結晶を用いて、実施例21と同様にして、フッ化マグネシウム結晶を成長させた。

【0148】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $6 \pm 5 \text{ nm}$ であり、実施例21、22に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0149】(実施例24)種結晶の主成長面を(1, 0, 0)とし、側面を{111}に属する面とした種結晶を用いて、実施例21と同様にして、フッ化マグネシウム結晶を成長させた。

【0150】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $7 \pm 5.5 \text{ nm}$ であり、実施例21、22に比べて劣るも

の、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0151】

【発明の効果】本発明の結晶成長用種結晶を用いることにより、単結晶性のよい、複屈折性の小さな大口径フッ化物結晶を作製することができる。また、提供することができる。

【0152】また、バッチごとの単結晶性及び複屈折性のバラツキの小さな結晶を成長させることができる。

【0153】更に、光学特性、レーザー耐久性の優れた光学部品を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の種結晶の示した概念図である。

【図2】ルツボ降下法による結晶成長に好適な成長炉を示す概念図である。

【図3】結晶引き上げ法による結晶成長に好適な成長炉を示す概念図である。

【符号の説明】

201、301 成長炉のチャンバー

202、302 断熱材、

203、303 ヒーター、

204、304 ルツボ、

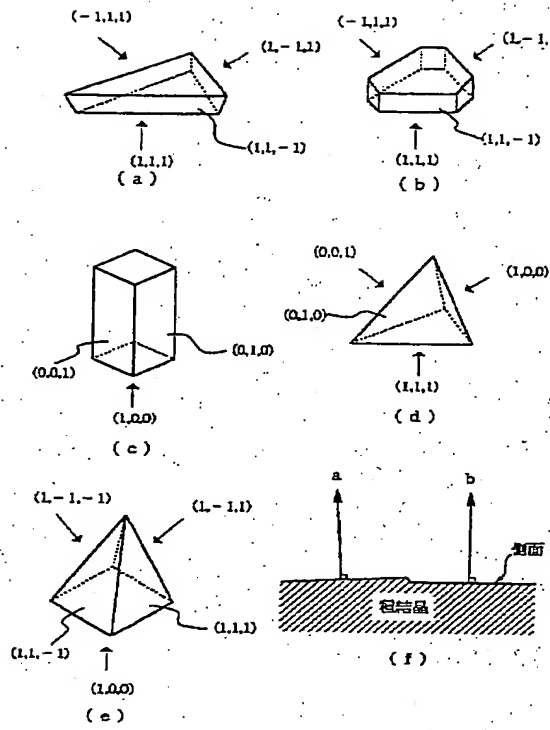
205、305 種結晶、

206、306 フッ化物結晶原料、

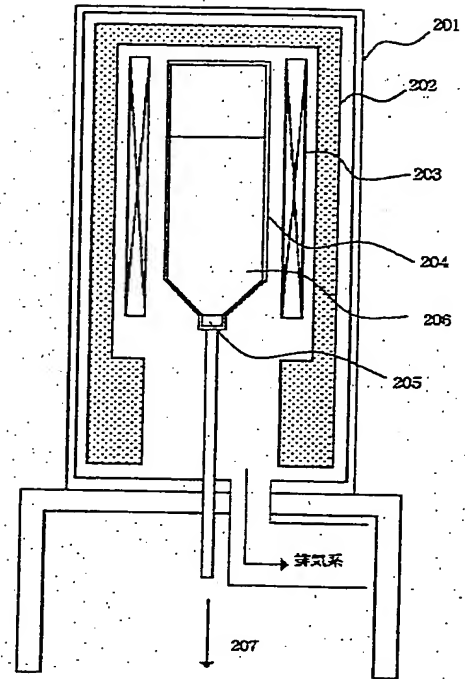
207 ルツボ引き下げ機構、

307 結晶引き上げ機構。

【図1】



【図2】



【図3】

